



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: ES 2 037 596

⑫ Número de solicitud: 9101798

⑤① Int. Cl.⁵: B01J 21/06

C07B 33/00

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫② Fecha de presentación: 31.07.91

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: 16.06.93

⑫③ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.06.93

⑦① Solicitante/es:
Universidad Politécnica de Valencia,
Camino de Vera, s/n
Valencia, ES

⑦② Inventor/es:
Cambor Fernández, Miguel Angel;
Corma Canós, Avelino y
Pérez Pariente, Joaquín

⑦④ Agente: No consta.

⑤④ Título: Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos.

⑤⑦ Resumen:

Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos.

El material usado como fuente de TiO_2 se hidroliza en una disolución acuosa de tetraetilamonio, se diluye con agua, y en la disolución resultante se hidroliza el reactivo fuente de "Y", (p.e., sílice); a la mezcla obtenida se añade con agitación una disolución conteniendo la fuente de X_2O_3 (Al_2O_3 o $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$); el gel resultante se calienta en autoclave a temperatura entre 80 y 200°C. los silicoaluminotitanatos obtenidos, isomorfos a la zeolita Beta, son activos para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos; después de activarlo por calcinación entre 350 y 800°C son capaces de oxidar selectivamente alcanos lineales y ramificados y cicloalcanos a alcoholes y cetonas, fenol a catecol e hidroquinona, y alquenos a epóxidos; con un intercambio posterior con H^+ o precursores de los mismos, permite preparar catalizadores bifuncionales oxidante-ácido/base.

DESCRIPCION

Recientemente se ha descrito (U.S. Pat. 4,410,501) la preparación de un titanosilicato isomorfo a la zeolita ZSM-5, denominado TS-1, que usando H_2O_2 como oxidante cataliza la oxidación selectiva de olefinas a epóxidos, y de alcanos a alcoholes y cetonas, así como la hidroxilación de aromáticos y la amoxidación de cetonas en presencia de NH_3 (D.R.C. Huybrechts, Ph. Buskeus, P.A. Jacobs, Preprints del III European Workshop Meeting, New Developments in Selective oxidation, Abril 1991). Se ha propuesto que los centros activos en este proceso son especies $Ti=O$ ligadas a la red.

Las características estructurales de este material, con un sistema tridimensional de canales de unos 5,5 Å de diámetro, impone restricciones al tamaño del sustrato orgánico a oxidar que serían menos severas si se dispusiese de un material microporoso con el mismo tipo de centros y canales de mayor diámetro. la presente invención se refiere a la obtención de un titanosilicoaluminato cristalino microporoso cuyas características estructurales permitirían el acceso a los centros activos del material de moléculas orgánicas más voluminosas que en el caso de la TS-1. En efecto, este material es isomorfo a la zeolita Beta (U.S. Pat. 3,308,069), la cual se presenta generalmente, como intercrecimiento de dos politipos (A y B), los cuales poseen un sistema tridimensional de canales cuyo diámetro es 7,3 x 6,0 Å (politipo A), ó 7,3 x 6,8 Å (politipo B) para los canales paralelos a los ejes cristalográficos a y b y 5,6 x 5,6 Å (politipo A) ó 5,5 x 5,5 Å (politipo B) para los paralelos al eje c. El material al que se refiere la presente invención contiene especies $Ti=O$ dentro de una estructura tipo Beta, lo que le convierte en un catalizador apto para oxidaciones selectivas como las mencionadas previamente, a la vez que permite el acceso a los centros activos de moléculas orgánicas relativamente voluminosas.

La presente invención se refiere a la preparación de un material microporoso cristalino de estructura tipo zeolita Beta cuya red tridimensional está constituida por óxidos de Si, Al y Ti, así como a su uso como catalizador en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos.

La fórmula general de dicho material, a partir de este momento denominado Beta-Ti, es en su forma anhidra una vez calcinado:



donde Y representa a uno ó varios cationes de valencia 4, preferentemente Si y Ge, X representa a uno ó varios cationes de valencia 3, preferentemente Al, Ga y B, y M representa a uno ó varios cationes de valencia n, preferentemente Na^+ , K^+ ó H^+ , los cuales pueden ser fácilmente cambiados por intercambio iónico.

El rango de composición de Beta-Ti viene determinado por:

$$0.005 \leq m \leq 0.2$$

$$0 < y \leq 0.1$$

La síntesis de la Beta-Ti se lleva a cabo en condiciones hidrotermales entre 80 y 200°C, preferiblemente entre 120 y 150°C, a partir de geles

cuya composición expresada en términos de relaciones molares está comprendida dentro de los siguientes rangos:

5	SiO_2/TiO_2	5 - 200	preferentemente	10 - 100
	SiO_2/Al_2O_3	5 - 2000	preferentemente	30 - 800
10	OH^-/SiO_2	0.1 - 1	preferentemente	0.3 - 0.6
	H_2O/SiO_2	10 - 200	preferentemente	10 - 30
15	M^+/SiO_2	0 - 0.5	preferentemente	0 - 0.2
	TEA^+/SiO_2	0.05-3.0	preferentemente	0.3 - 0.5

20 donde M^+ es un catión alcalino, preferentemente Na^+ ó K^+ o una mezcla de ambos, que puede ser añadido, preferentemente como hidróxido o como una sal (preferentemente cloruro) ó como aluminato sódico ó como una mezcla de ambos. TEA^+ representa el catión tetraetilamonio que puede ser añadido como haluro o como hidróxido, preferentemente como hidróxido. Como fuente de silice se utiliza, preferentemente silice amorfa ó tetralcoxilanos, como tetraetilortosilicato. Como fuente de Ti se utilizan preferentemente alcóxidos de titanio, tales como isopropóxido ó tetraetóxido de Ti ó un haluro de Ti, preferentemente cloruro. Como fuente de aluminio se utiliza preferentemente aluminato sódico, u otra sal de Al, preferentemente nitrato.

35 La calcinación en aire a temperaturas superiores a los 450°C del producto cristalino obtenido, produce la combustión de los cationes TEA^+ que contiene, dejando en su lugar H^+ . Así, el producto calcinado contiene H^+ y, en su caso, cationes alcalinos, preferentemente Na^+ ó K^+ ó ambos, todos los cuales son fácilmente intercambiables poniendo en contacto el producto con una disolución que contenga otros cationes, con agitación y temperatura adecuadas.

El isomorfismo del producto obtenido (Beta-Ti) con la zeolita Beta se evidencia por su patrón de difracción de Rayos. La presencia de una banda a unos 960 cm^{-1} en su espectro infrarrojo denota la presencia de especies $Ti=O$ en la red. Dicha banda no aparece en los espectros de la zeolita Beta.

55 El zeotipo Beta-Ti es activo como catalizador en reacciones de oxidación selectiva de compuestos orgánicos, en las que el agente oxidante puede ser un peróxido o hidroperóxido orgánico o inorgánico o agua oxigenada, la cual puede ser añadida directamente o generada "in situ". Ejemplos de reacciones en las que se ha visto su actividad son las oxidaciones de alcanos lineales y ramificados a alcoholes y cetonas; de cicloalcanos a los correspondientes alcoholes y cetonas, y en especial de ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano y ciclohexadecano; de fenol a catecol e hidroquinona y de alquenos a epóxidos. Asimismo, la Beta-Ti puede catalizar la deshidratación de glicoles a alquenos y la dimerización de alcoholes.

El intercambio iónico permite obtener la Beta-Ti en forma ácida (protónica) o básica (con cationes alcalinos) con lo que es posible preparar catalizadores bifuncionales que contienen la función oxidante y una función ácido-base.

Ejemplos

Ejemplo 1:

Este ejemplo ilustra la preparación de Beta-Ti.

Se hidrolizan 0.74 g de tetraetilortotitanato (TEOTi) en 36.18 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, 40% disolución acuosa) con agitación hasta obtener una disolución clara y transparente. Se añaden 10 g de agua y se hidrolizan 11.74 g de Aerosil 200 (Degussa) en la disolución resultante. A la mezcla obtenida se añade con agitación una disolución conteniendo 0.13 g de sosa y 0.72 g de aluminato sódico (Carlo Erba, 56% Al_2O_3 , 37% Na_2O) en 10.06 g de agua. Finalmente, se añade a la mezcla una disolución con 0.22 g de ClNa y 0.58 g de ClK en 12 g de agua y se calienta a 135°C con agitación (60 r.p.m.) durante 20 horas. El producto se centrifuga, se lava hasta $\text{pH} \leq 10$, se seca a 80°C y se calcina a $T > 400^\circ\text{C}$.

Se obtiene un material con un patrón de difracción de Rayos X correspondiente al de una zeolita Beta de alta cristalinidad. El contenido en TiO_2 analizado por FRX es de un 1.9% en peso. La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, es aproximadamente 32. El espectro infrarrojo después de calcinada, muestra una banda a $960\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ característica del grupo Ti=O .

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la obtención de Beta-Ti a partir de mezclas de reacción con menor contenido en cationes alcalinos y en aluminio que en el ejemplo anterior.

Se hidrolizan 0.38 g de TEOTi en 36.69 g de TEAOH (40% disolución acuosa) con agitación hasta obtener una disolución clara y transparente. Se añaden 10 g de agua y se hidrolizan 11.74 g de Aerosil 200 (Degussa) en la disolución resultante. A esta mezcla se añade con agitación una disolución obtenida al disolver 0.04 g de NaOH , 0.06 g de KOH y 0.089 g de aluminato sódico en 21.40 g de agua y se calienta a 135°C con agitación (60 r.p.m.) durante 40 horas. El producto se centrifuga, se lava hasta $\text{pH} \leq 10$, se seca a 80°C y se calcina a 580°C .

Se obtiene un material con un patrón de difracción de Rayos X correspondiente a una zeolita Beta de alta cristalinidad, con un 1.5% de TiO_2 en peso (FRX) y relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ≈ 80 . En el espectro infrarrojo de la muestra calcinada aparece una banda a $960\text{-}990\text{ cm}^{-1}$ característica del grupo Ti=O .

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de Beta-Ti en ausencia de cationes alcalinos.

Se hidrolizan 2.16 g de tetraetilortotitanato (TEOTi) en 36.14 g de una disolución acuosa al 40% de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), con agitación hasta obtener una disolución clara y transparente. Se añaden 11.76 g de agua y se hidrolizan 11.35 g de Aerosil 200 (Degussa) en la disolución resultante. A la mezcla obtenida se

añade con agitación una disolución conteniendo 2.88 g de TEAOH (disolución acuosa al 40%), y 0.37 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 20.19 g de agua. La mezcla resultante se calienta a 135°C con agitación (60 r.p.m.) durante 62 horas. El producto se centrifuga, se lava hasta $\text{pH} \leq 10$, se seca a 80°C y se calcina a $T > 400^\circ\text{C}$.

Se obtiene un material con un patrón de difracción de Rayos X correspondiente al de una zeolita Beta de alta cristalinidad. El contenido en TiO_2 es de un 3.3% en peso (fluorescencia de Rayos X) y la relación $(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de 100. El espectro infrarrojo muestra una banda a $960\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ característica del grupo Ti=O .

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la utilización de Beta-Ti en su forma sódica como catalizador para la oxidación de un cicloalcano con un tamaño tal que la Ti-silicalita muestra restricciones geométricas, tal como el ciclododecano.

Se introducen en un autoclave 2.74 g de ciclododecano (Fluka), 6.4 ml de H_2O_2 (Foret, disolución acuosa al 30%), 32 ml de metiletilcetona (Panreac) y 0.100 g de Beta-Ti ($\text{Si}/\text{Al} \approx 15$, $\text{Si}/\text{Ti} \approx 53$) obtenida según el ejemplo 1, calcinada a 580°C , intercambiada con ClNa y calcinada de nuevo a 500°C y se calienta a 100°C . A las 27.7 horas se añaden 6.4 ml de H_2O_2 y al las 48.2 horas 6.4 ml H_2O_2 y 20 ml de $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$. A las 70 horas se obtienen los siguientes rendimientos (gramos de producto/(g de ciclododecano y derivados)):

Ciclododecanona	: 43.1%
Ciclododecanol	: 8.7%
Ciclododecanodiol	: 8.1%
Ciclododeceno	: 1.1%

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la utilización de Beta-Ti en su forma ácida (protónica) como catalizador para la oxidación de ciclododecano a ciclododecanol y ciclododecanona.

Se introducen en un autoclave 2.74 g de ciclododecano, 6.4 ml de H_2O_2 (30%), 32 ml de $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ y 0.100 g de Beta-Ti ($\text{Si}/\text{Al} \approx 40$, $\text{TiO}_2 \approx 1.5\%$) obtenida según ejemplo 2 y calcinada a 580°C y se calienta a 100°C . A las 16 horas se obtienen los siguientes rendimientos:

Ciclododecanona	: 6.9%
Ciclododecanol	: 4.1%
Ciclododeceno	: 1.0%
Ciclododecanodiol	: .5%

Después de una nueva adición de H_2O_2 (6.4 ml) se obtienen los siguientes rendimientos a las 40.6 horas:

Ciclododecanona	: 20.6%
Ciclododecanol	: 7.0%
Ciclododeceno	: 1.1%
Ciclododecanodiol	: 2.2%

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la utilización de Beta-Ti en su forma ácida como catalizador para la oxidación de ciclododecano a ciclododecanol y ciclododecanona.

Se introducen en un autoclave 2.74 g de ciclo-dodecano (Fluka), 6.4 ml de H_2O_2 (Foret, disolución acuosa al 30% P/V), 32 ml de metiletilcetona (Probas) y 0.100 g de la Beta-Ti obtenida según el ejemplo 3, calcinada a $580^\circ C$ y se calienta el autoclave a $100^\circ C$.

A las 9 horas se obtienen los siguientes rendimientos (g de producto/(g de ciclo-dodecano + derivados)):

Ciclododecanona	: 15.2%
Ciclododecanol	: 6.1%
Ciclododeceno	: 1.4%
Ciclododecanodiol	: 2.3%

Después de una nueva adición de H_2O_2 6.4 ml) se obtienen los siguientes rendimientos a las 22.7 horas:

Ciclododecanona	: 30.6%
Ciclododecanol	: 5.0%
Ciclododeceno	: 0%
Ciclododecanodiol	: 4.9%

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la utilización de Beta-Ti para la oxidación selectiva de ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona.

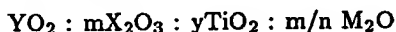
Se introducen en un matraz 3.88 g de ciclohexano, 2.56 ml de H_2O_2 (disolución acuosa al 30% P/V), 50 ml de metiletilcetona y 1.100 g de Beta-Ti preparada según el ejemplo 3, calcinada a $580^\circ C$, y se calienta a reflujo a $55^\circ C$.

A las 3 horas se obtienen los siguientes rendimientos (g de producto/g de ciclohexano + derivados):

Ciclohexanona	: 12.0 %
Ciclohexanol	: 11.5 %

REIVINDICACIONES

1. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, caracterizada porque el silicoaluminotitanato es una variedad de zeotipos conteniendo Ti, isomorfo a la zeolita Beta y cuya fórmula anhidra en término de óxidos corresponde a:



en donde Y es un elemento tetravalente, preferentemente Si y/o Ge; X es un elemento trivalente, preferentemente Al y/o Ga y/o B; y M es un catión o mezcla de cationes orgánicos o inorgánicos de valencia n, introducidos en el material por síntesis o por intercambio iónico.

2. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, según la reivindicación 1, caracterizada porque el material usado como fuente de TiO_2 se hidroliza en una disolución acuosa de tetraetilamonio, manteniendo agitación hasta obtener una disolución clara y transparente. Esta se diluye con agua, preferentemente desionizada, y en la disolución resultante se hidroliza el reactivo fuente de Y, como por ejemplo sílice. A la mezcla obtenida se añade con agitación una disolución conteniendo la fuente de X_2O_3 , como por ejemplo Al_2O_3 , o $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$, y de desearlo hidróxido alcalino, como por ejemplo hidróxido sódico. En caso de que se desee que la muestra contenga cationes alcalinos, se puede también añadir a la anterior mezcla, una disolución de una sal de Na y K, como por ejemplo ClNa y ClK .

3. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el gel resultante, según la reivindicación 2, se calienta en autoclave a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 120 y 180 °C durante un periodo entre 15 horas y cuatro días, y preferentemente entre 20 y 48 horas.

4. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, según las rei-

vindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el producto formado, se lava y seca a 80°C. El zeotipo final conteniendo Ti en red, presenta el mismo difractograma de Rayos X que una zeolita tipo Beta. Si se calcina a 550°C sigue presentando el mismo diagrama de difracción que la zeolita Beta, pero además el espectro de infrarrojo muestra, en los zeotipos conteniendo Ti, una banda a 960-950 cm^{-1} .

5. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la composición del gel de síntesis está comprendida en los siguientes rangos, en términos de relaciones molares:

- YO_2/TiO_2 entre 5 y 200, y preferentemente entre 10 y 100.

- $\text{YO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$, entre 5 y 2000, y preferentemente entre 30 y 800.

- OH^-/YO_2 entre 0.1 y 1.0, y preferentemente entre 0.3 y 0.6.

- $\text{H}_2\text{O}/\text{YO}_2$ entre 10 y 200, y preferentemente entre 10 y 30.

- M/YO_2 entre 0.0 y 0.5, y preferentemente entre 0 y 0.2.

- TEA^+/YO_2 entre 0.05 y 3.0, y preferentemente entre 0.3 y 0.5.

6. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el producto obtenido, después de activarlo por calcinación entre 350 y 800°C, y preferentemente entre 400 y 650°C, son capaces de oxidar selectivamente alcanos lineales y ramificados y cicloalcanos a alcoholes y cetonas, fenol a catecol e hidroquinona, y alquenos a epóxidos. Así mismo, es activo como catalizador para la deshidratación de glicoles a alquenos, y para la dimerización de alcoholes.

7. Síntesis de un silicoaluminotitanato isomorfo a la zeolita Beta, activo para la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el producto obtenido, con un intercambio posterior con H^+ o precursores de los mismos, iones alcalinos, di o trivalentes, permite preparar catalizadores bifuncionales oxidanteácido/base.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

⑪ ES 2 037 596

⑫ N.º solicitud: 9101798

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 31.07.91

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.⁵: B01J 21/06, C07B 33/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US-A-4410501 (TARAMASSO et al.)	1-7
A	GB-A-2193202 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES)	1-7
A	EP-A-311983 (MONTEDIPE)	1-7
A	EP-A-102655 (ANIC)	6,7
A	EP-A-102097 (ANIC)	6,7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 19.10.92	Examinador P. Fernández Fernández	Página 1/1
--	--------------------------------------	---------------